

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-269754

(43) 公開日 平成4年(1992)9月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1	7124-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数4(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-30550

(22) 出願日 平成3年(1991)2月26日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 立木 繁雄

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 廣 昌彦

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 赤堀 聡彦

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメント

(57) 【要約】

【目的】 光感度、安定性、現像裕度の優れたポジ型感光性樹脂組成物を提供する。

【構成】 分子内にカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有する化合物及び活性光線の照射により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型感光性樹脂組成物。

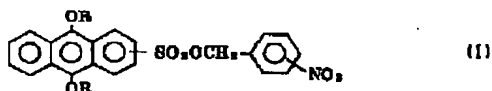
【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内にカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有する化合物及び活性光線の照射により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項2】 分子内にカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有する化合物がtert-アミルアクリレート及び/又はtert-アミルメタクリレートを必須成分として共重合させた共重合体である請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

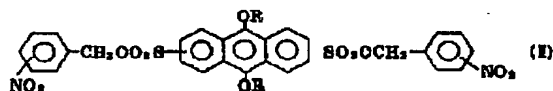
【請求項3】 活性光線の照射により酸を発生する化合物が下記一般式(I)及び/又は(II)で表わされる請求項1又は2記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化1】



(式中、Rはアルキル基を示す)

【化2】



(式中、Rはアルキル基を示す)

【請求項4】 請求項1、2又は3記載のポジ型感光性樹脂組成物を支持体上に積層してなる感光性エレメント。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体素子、磁気バブルメモリ、プリント配線板集積回路等の電子部品や平板印刷板等の製造に用いる微細なレジストパターンを形成することができるポジ型感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子部品や平板印刷板等の製造に用いるポジ型のレジストパターン形成には、主にオルトキノンジアジト化合物が感光材料として使用されてきた。しかし、オルトキノンジアジト化合物は、量子収率が高々1であることや増感が難しいという理由から光感度が低いという欠点を有している。加えて、感光波長が固定化されるため、フォトレジストの解像度向上を目的とした露光波長の短波長化にも追従できないという問題がでてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで近年、高感度化や高解像度化を主な目的として、光照射により酸を発生する化合物と、酸により分解等の反応を起こし、現像液に可溶化する化合物とを組み合わせたポジ型の感光システムが注目されている。この例としては、光照射により

酸を発生する化合物と、アセタール化合物との組み合わせ(特開昭48-89003号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組み合わせ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組み合わせ(特開昭55-12995号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組み合わせ(特開昭56-17345号)カルボン酸のtert-ブチルエステル又はフェノールのtert-ブチルカルボナート基を有する重合体との組み合わせ(特公平2-27660号)などを挙げることができる。しかし、これらは、光感度、安定性、現像裕度などの点で必ずしも十分満足できるものではなかった。

【0004】 本発明は、前記問題に鑑み光感度が高く、安定性が良好で、現像裕度の広いポジ型感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントを提供することを目的とするものである。

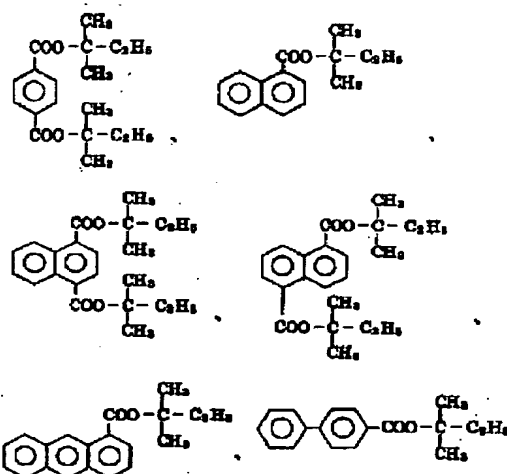
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、分子内にカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有する化合物及び活性光線の照射により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントに関する。

【0006】 本発明によれば、カルボン酸のtert-アミルエステル構造は汎用の有機溶媒への溶解性を高くし、また他の樹脂との相溶性も良好になるなど、既述した特長以外の効果も高い。

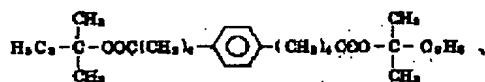
【0007】 以下、本発明について詳述する。分子内にカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有する化合物としては、一分子中に一つ以上のカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有していれば特に制限はないが、該化合物が低分子化合物の場合には、例えば、

【化3】

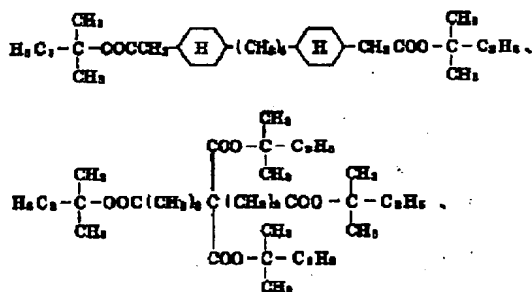


【化4】

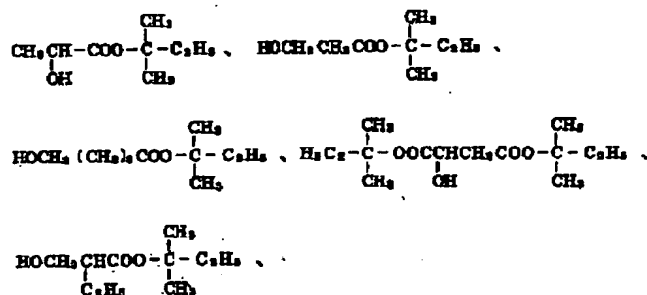
4



*

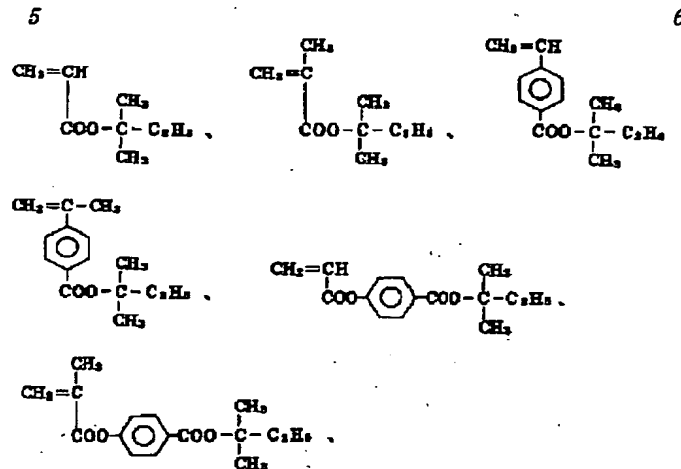


【化7】



などが挙げられ、また、高分子化合物の場合には
【0008】

【化8】



などのモノマーを必須成分として共重合した共重合体が挙げられる。中でもtert-アミルアクリレート及びtert-アミルメタクリレートの単独重合体、もしくは他の共重合可能なモノマーとの共重合体等が好適である。

【0009】ここでいう他の共重合可能なモノマーとは、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、スチレン、α-メチルスチレン、ジアセトンアクリルアミド、ビニルトルエン等が挙げられ、これらは一種以上併用して共重合することができる。これら他の共重合可能なモノマーの共重合量は、共重合体を構成する全モノマーの総量100重量部のうち、80重量部以下とすることが好ましい。80重量部を越えると光感度が低くなる傾向がある。

【0010】前記共重合体の合成は、前記重合性モノマーを有機溶媒中でアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤を用いて一般的な溶液重合により得ることができる。このとき用いる有機溶媒としては、メトキシエタノール、エトキシエタノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノール、酢酸ブチル、クロロベンゼン、ジオキサンなどが用いられる。共重合体の重量平均分子量（ポリスチレン換算）は5,000~150,000の範囲が好ましい。5,000未満ではレジストの機械強度が弱くなる傾向があり、150,000を越えると溶液の粘度が高くなり薄い均一な塗膜（感光膜）が得られにくくなる傾向がある。

【0011】分子内にカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有する化合物として、低分子化合物を用いる場合は、成膜性の点から結合材を併用することが好ま

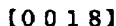
しい。結合材としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリ-p-ビニルフェノール、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸等の水又は水性塩基に可溶性のポリマーがあげられる。これら結合材の使用量は、分子内にカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有する化合物（低分子化合物）と結合材との合計量100重量部に対して80重量部以下で用いることが好ましい。80重量部を越えると光感度が低下する傾向がある。

【0012】結合材として、分子内にカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有するモノマーを必須成分として共重合した共重合体（高分子化合物）を用いることが好ましい。すなわち、分子内にカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有する化合物として、前記低分子化合物と前記高分子化合物とを併用することが好ましい。この場合は、結合材（高分子化合物）の使用量は、低分子化合物と高分子化合物との合計量100重量部に対して80重量部を越えてもよい。

【0013】一方、分子内にカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有する化合物として、分子内にカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有するモノマーを必須成分として共重合した共重合体（高分子化合物）を用いる前述の水または水性塩基に可溶性のポリマーを高分子化合物と前記ポリマーとの合計100重量部のうち50重量部以下で用いてもよい。50重量部を越えると相溶性が低下することがある。

【0014】分子内にカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有する化合物の使用量は、分子内にカルボン酸のtert-アミルエステル構造を有する化合物と活性光線の照射により酸を発生する化合物との総量100重量部のうち50~99.5重量部が好ましく、70~98重量部がより好ましい。50重量部未満では活性光線の照射により酸を発生する化合物の含有率が多すぎて安定性が低下する傾向があり、また99.5重量部を越えると光感度が低下する傾向がある。

8

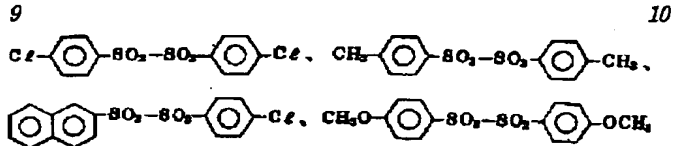


【化 1 2】

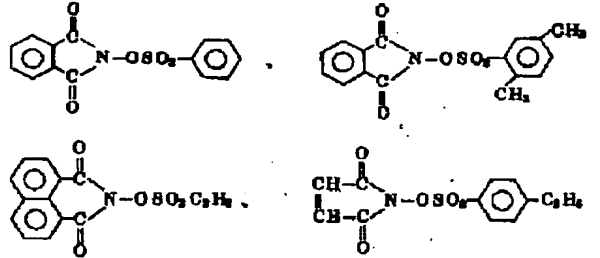
★



50



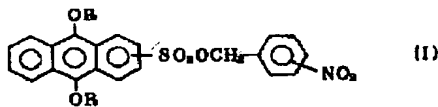
などのジスルホン誘導体、



などのイミドスルホネート誘導体などが挙げられる。

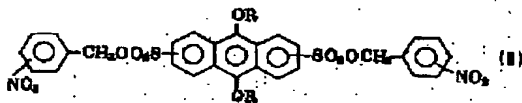
【0020】これらの中でも下記一般式 (I) 又は (I') で表わされるニトロベンジル誘導体が、

【化14】



(式中、Rはアルキル基を示す)

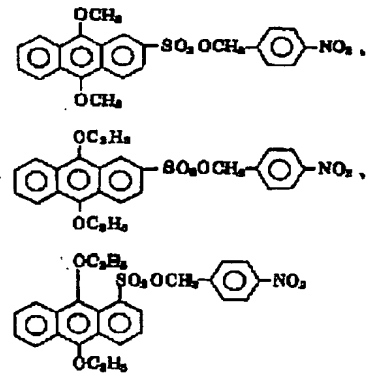
【化15】



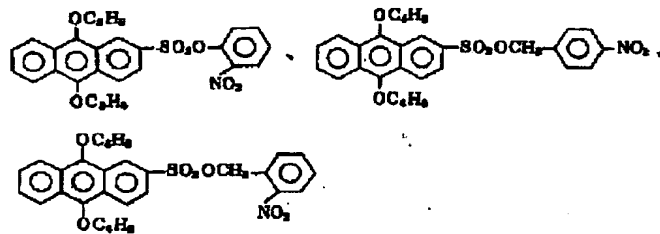
(式中、Rはアルキル基を示す) が好適である。これら *

*の化合物の代表例を例示すると

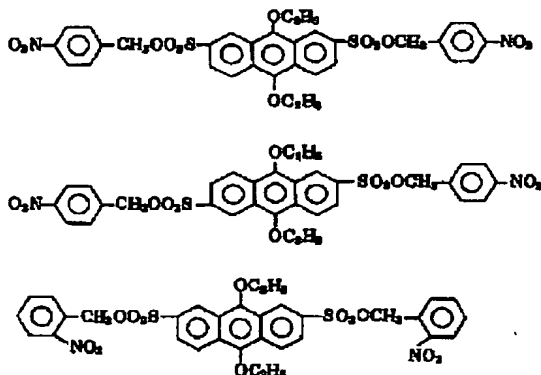
【化16】



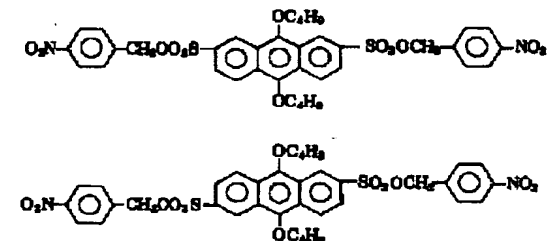
【化17】



【化18】



【化19】



などが挙げられる。

【0021】これら活性光線の照射により酸を発生する化合物の使用量は、分子内にカルボン酸のtert-ア

ミルエステル構造を有する化合物と活性光線の照射によ

り酸を発生する化合物との総量100重量部のうち0.5~50重量部が好ましく、特に2~30重量部が好ましい。0.5重量部未満では光感度が低くなる傾向があり、一方、50重量部を越えると安定性が低下する傾向がある。

【0022】本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、増感剤も配合することができる。この増感剤としては例えば、ペリレン、ピレン、アントラセン、チオキサントン、ミヒラーケトン、ベンゾフェノン、9-フルオレノン、アンスロンなどがあげられ、これら増感剤の使用量は、活性光線の照射により酸を発生する化合物100重量部に対し1~100重量部の範囲が好ましく、特に5~50重量部がより好ましい。1重量部未満では増感効果が低い傾向があり、また100重量部を越えると増感剤が不溶もしくは析出する傾向がある。

【0023】本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、さらに染料、顔料、可塑剤、表面平滑性付与剤、接着促進剤、無機フィラーなども適宜、使用することができる。

【0024】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、通常、上記の各成分を有機溶媒に溶解した溶液とし、その溶液を基材の上に塗布、乾燥して感光膜を形成する。その後、活性光線を画像状に照射し、好ましくは後加熱を行った後に現像により露光部を現像液で除去しレジストパターンを形成する。

【0025】本発明のポジ型感光性樹脂組成物を溶解する有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、ジオキサン、シクロヘキサノン、トルエン、メトキシプロピレングリコール、乳酸エチル、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、エチレンジクロライド、酢酸ブチルなどが挙げられる。これらの有機溶媒は単独でも、2種類以上を併用して用いてもよい。一般的には、これらの有機溶媒中に本発明のポジ型感光性樹脂組成物を1~50重量%溶解して用いられる。1重量%未満では感光膜を均一に形成することが難しく、また50重量%を越えると薄い感光膜を形成することが困難となる。

【0026】この溶液を用いて感光膜を形成する基材としては、用途により異なるが、アルミニウム、亜鉛、鉄などの金属板、ポリエチレン、ポリカーボネート、硝酸セルロース、ポリビニルアセタールなどのプラスチックフィルム、金属箔がラミネートもしくは金属が蒸着されたプラスチックフィルム又は紙、その他、銅張積層板、シリコンウェハ、二酸化ケイ素ウェハなどが代表例である。

【0027】これら基材の上にポジ型感光性樹脂組成物の溶液を塗布する方法としては、スピン塗布、噴霧、溶液注型、浸漬塗布などの方法が行われる。このように直接、使用する基材の上に感光膜を形成してもよいし、また、予めポリエステルフィルム等の支持体上にポジ型感光性樹脂組成物の溶液を塗布、乾燥して積層し、必要に応じて、さらに、ポリオレフィンフィルム等の保護フィ

ルムを積層して感光性エレメントとし、保護フィルムを用いた場合には、これを剥離しながら、目的とする基材の上にラミネートし目的とする基材の表面に感光膜を形成してもよい。感光膜の膜厚は用途により異なるが通常0.1~100 μ mの範囲で用いられる。

【0028】得られた感光膜に画像状に照射（感光性エレメントを使用した場合は、通常、支持体を介して）する活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、g線、i線、Deep-UV光、さらにはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンイオンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザーなどの高密度エネルギービームも使用することができる。活性光線の照射後、tert-アミルエステルの分解を促進するために、60~160℃の範囲で0.5~30分間後加熱することが好ましい。

【0029】本発明のポジ型感光性樹脂組成物の現像（感光性エレメントを使用した場合は、支持体を除去してから）時に用いる現像液としては、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機アルカリ及びテトラアルキルアンモニウム塩などの有機アルカリの水溶液が好ましい。アルカリ水溶液の濃度は0.1~15重量%が好ましく、0.5~5重量%がより好ましい。0.1重量%未満では露光部を短時間に完全に除去できないことがあり、また、15重量%を越えると未露光部も一部侵される可能性がある。現像方法は上記の現像液を吹きつけるか、現像液に浸漬するなどして行われる。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

クレゾールノブラック樹脂（メタ/バラ比=40/60（重量比）、 $M_w=8,000$ ）10g、テレフタル酸-tert-アミルエステル4g、前記一般式（I）のRがエチルであるp-ニトロベンジル誘導体0.2g及びジオキサン100gを加えた溶液をシリコンウェハの上にスピンコーターで塗布し、100℃、15分乾燥し膜厚2 μ mの感光膜を得た。この感光膜の表面にフォトマスクを介して3KW超高压水銀灯で100mJ/cm²の光量を露光し、さらに140℃で5分後加熱を行った後、1重量%のメタケイ酸ソーダ水溶液でスプレー現像した結果、解像度3 μ mの良好なレジストパターンが形成された。

【0031】実施例2

攪拌機、還流冷却機、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコにジオキサン120gを加え攪拌し、窒素ガスを吹き込みながら90℃の温度に加熱した。温度が90℃一定になったところでtert-アミルメタクリレート90g及びアソビスイソプロピロニトリ

ル0.9gを混合した液を2時間かけてフラスコ内に滴下し、その後3時間90℃で攪拌しながら保温した。3時間後にアゾビスジメチルバレロニトリル0.4gをジオキサン20gに溶解した液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び90℃で4時間攪拌しながら保温した。このようにして得られたtert-アミルメタクリレート単独ポリマー(重量平均分子量34,000)溶液26g(ポリマー固形分10g)、一般式(I)のRがブチルであるp-ニトロベンジル誘導体1g及びメチルエチルケトン80gを加えた溶液をシリコンウェハの上にスピナーで塗布し、100℃、15分乾燥し、膜厚2μmの感光膜を得た。この感光膜の表面にフォトマスクを介して3KW超高压水銀灯で70mJ/cm²の光量を露光し、さらに130℃で10分後加熱を行った後、1重量%のメタケイ酸ソーダ水溶液でスプレー現像した結果、解像度2μmの良好なレジストパターンが形成された。

【0032】実施例3

実施例2と同様な装置を備えたフラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテル120gを加え攪拌し、窒素ガスを吹き込みながら90℃の温度に加熱した。温度が90℃一定になったところでtert-アミルアクリレート60g、メチルメタクリレート40g及びアゾビスイソブチロニトリル1gを混合した液を2時間かけてフラスコ内に滴下し、その後3時間90℃で攪拌しながら保温した。3時間後にアゾビスジメチルバレロニトリル0.5gをプロピレングリコールモノメチルエーテル20gに溶解した液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び90℃で4時間攪拌しながら保温した。このようにして得られたtert-アミルアクリレート

の共重合ポリマー(重量平均分子量39,000)溶液

24g(ポリマー固形分10g)、一般式(I)のRがブチルであるp-ニトロベンジル誘導体1.5g及びメチルエチルケトン/ジオキサン=1/1(重量比)の混合溶剤80gを加えた溶液をシリコンウェハ上にスピナーで塗布し、100℃、15分乾燥し、膜厚4μmの感光膜を得た。この感光膜の表面にフォトマスクを介して3KW超高压水銀灯で200mJ/cm²の光量を露光し、さらに120℃で15分後加熱を行った後、1重量%のメタケイ酸ソーダ水溶液でスプレー現像した結果、解像度10μmの良好なレジストパターンが形成された。

【0033】実施例4

実施例2で得たポリマー溶液21g(ポリマー固形分8g)、テレフタル酸-ジtert-アミルエステル2g、一般式(I)のRがメチルであるp-ニトロベンジル誘導体0.5g、2-(p-メトキシシチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン0.3g及びジオキサン100gを加えた溶液をシリコンウェハ上にスピナーで塗布し、100℃、15分乾燥し、膜厚0.5μmの感光膜を得た。この感光膜の表面にフォトマスクを介して3KW超高压水銀灯で60mJ/cm²の光量を露光し、さらに140℃で3分後加熱を行った後、1重量%の炭酸ソーダ水溶液でスプレー現像した結果、解像度1μmの良好なレジストパターンが形成された。

【0034】

【発明の効果】本発明になるポジ型感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントは、光感度が高く、安定性や現像裕度も良好であるなどの利点を有し、これらによって高解像度のレジストパターンを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 岡本 忠

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 加藤 琢郎

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内